

# Fisica Computazionale dei materiali mediante dinamica molecolare tight-binding

**L. Colombo**

*INFN e Univ. Statale di Milano, Dip. di Fisica*

## *Abstract*

Discutiamo i principi fisici di base e l'implementazione numerica della dinamica molecolare tight-binding. Presentiamo inoltre una recente implementazione di questo schema di calcolo dove il costo computazionale scala linearmente col numero di atomi presenti nella cella di simulazione. Tale schema risulta naturalmente parallelizzabile ed è stato con successo portato in ambiente CONVEX-EXEMPLAR del CILEA. Concludiamo con una breve rassegna dei problemi fisici attualmente in corso di studio con questa metodologia computazionale nell'ambito delle iniziative promosse e finanziate dal Centro di Modellistica Computazionale.

We present and discuss the tight-binding molecular dynamics (TBMD) scheme. The basic idea of TBMD is that the electronic structure of the investigated sample is calculated at any time-step of the simulation by mean of a semi-empirical tight-binding Hamiltonian. Accordingly, the quantum mechanical many-body nature of the interatomic forces is taken into account naturally through the underlying electronic structure via the Hellman-Feynman theorem. The TBMD formalism can be formulated in such a way that its computational workload scales linearly with the number of particles contained in the simulation cell. This formulation is trivially parallelized and runs very efficiently on the CONVEX-EXEMPLAR machine. The TBMD approach is thus able to manage complex systems with directional and covalent chemical bonding, like semiconductor materials, and allows for simulations on a large number of particles (few thousands) for long times (hundreds of picoseconds). These large-scale calculations are at present out of reach of any first-principles approach and therefore TBMD is bridging the gap that exists between cheap (but not accurate) classical simulations and very accurate (but very computer-demanding) ab-initio calculations.

Oggigiorno le simulazioni numeriche sono chiamate a svolgere un ruolo sempre più importante ed ambizioso nell'ambito della Scienza dei Materiali. Esse, infatti, sono invocate per validare le previsioni di modelli fenomenologici, fornire informazioni complementari alle misure sperimentali, comprendere i meccanismi fisici alla base del comportamento dei materiali su scala atomica. Uno degli obiettivi più importanti della Scienza dei Materiali Computazionale è quello di fornire un metodo di simulazione che sia al contempo preciso ed accurato, cioè affidabile e predittivo, e che consenta simulazioni su grossi sistemi (contenenti migliaia di atomi) per tempi lunghi (centinaia o migliaia di picosecondi). La risposta a questa combinazione di formidabili esigenze

può venire solo da una sinergia tra algoritmi numerici a bassa complessità ed alta efficienza, affidabili modelli fisici di basso costo computazionale, potenti piattaforme di calcolo, versatili programmi di grafica computazionale. La dinamica molecolare tight-binding (TBMD) rappresenta una possibile risposta a tutto ciò: al suo interno, infatti, contiene tutte le più importanti caratteristiche sopra elencate. Negli ultimi anni questo schema di calcolo si è definitivamente affermato nell'ambito della comunità scientifica internazionale come una validissima alternativa da un lato alle simulazioni classiche basate su potenziali interatomici empirici (caratterizzate da bassissimo costo computazionale, ma limitate in accuratezza e precisione), dall'altro alle

simulazioni da primi principi (decisamente accurate ed affidabili, ma terribilmente onerose dal punto di vista computazionale).

L'idea chiave dello schema TBMD [1] è quella di derivare le forze a molti corpi esistenti tra gli atomi costituenti un certo sistema direttamente dalla struttura elettronica dello stesso, tramite il teorema di Hellman-Feynman. Il problema elettronico (cioè la soluzione della equazione di Schroedinger) è risolto nell'ambito di uno schema di particella singola tipo tight-binding (TB). Il fondamento quanto-meccanico di questo formalismo garantisce affidabilità e consente l'applicazione del metodo TBMD a materiali complessi e di importanza strategica per l'industria, quali i semiconduttori (caratterizzati da legame chimico covalente e direzionale). D'altro canto, il carattere semi-empirico dello schema TB riduce di molto l'onere computazionale del metodo. La combinazione di questi due fattori consente l'applicazione delle simulazioni TBMD a sistemi di dimensioni irraggiungibili per i metodi da primi principi ed a quei materiali che non possono essere studiati con potenziali totalmente empirici.

L'implementazione standard della dinamica TBMD richiede la costruzione e successiva diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana  $\vec{H}$  (o matrice TB). Essa è una matrice reale simmetrica di dimensioni  $mN$ , dove  $m$  è il numero di funzioni di base associate a ciascun atomo del sistema prescelto ed  $N$  è il numero di atomi contenuti nella cella di simulazione. L'intero spettro degli auto-vettori/-valori di tale matrice è richiesto al fine di calcolare, rispettivamente, le forze interatomiche e l'energia del sistema. Il costo computazionale di tale operazione di diagonalizzazione scala con la terza potenza di  $N$ : metodo  $O(N^3)$ . Inoltre, per sistemi contenenti migliaia di atomi la richiesta di memoria può risultare assai grande. Va detto che, nonostante la complessità  $O(N^3)$ , la dinamica TBMD è stata assai felicemente implementata su potenti piattaforme vettoriali, consentendo simulazioni fino a parecchie centinaia di atomi, sostenute per alcune decine di picosecondi. Si tenga conto, a questo proposito, che la discretizzazione dell'evoluzione temporale, tipica della dinamica molecolare, viene operata con l'introduzione di un intervallo di evoluzione temporale che è, per motivi fisici, non più lungo di  $10^{-15}$  secondi. Ciò significa che una simulazione corrispondente ad un tempo di un picosecondo, comporta l'esecuzione del codice TBMD per  $10^3$  volte, ovvero implica quel

numero di diagonalizzazioni dirette della matrice  $\vec{H}$  le cui dimensioni sono, spesso, ragguardevoli. E' dunque chiaro che questa implementazione dello schema TBMD, per quanto semplice ed immediata, non può essere la risposta alle esigenze sopra indicate.

Il punto chiave è quello di evitare la diagonalizzazione diretta (in gergo tecnico, questo rappresenta lo " $O(N^3)$  bottleneck"). A tal fine, abbiamo recentemente introdotto una nuova formulazione del metodo TBMD la cui complessità è di ordine  $O(N)$  (metodo "linear-scaling"). [2] Mediante l'introduzione dell'operatore di Fermi  $\vec{F}$  (che descrive la probabilità di occupazione a temperatura finita di ciascun livello energetico di particella singola), siamo riusciti a sostituire la diagonalizzazione diretta della matrice tight-binding con la valutazione della traccia di due matrici:  $\vec{H} * \vec{F}$  ed  $\partial \vec{H} / \partial \vec{R}_i * \vec{F}$  (dove  $\vec{R}_i$  rappresenta il vettore posizione dell' $i$ -esimo atomo). La valutazione della traccia è intrinsecamente un'operazione  $O(N)$ . Per quanto riguarda i due prodotti tra matrici, siamo riusciti a ridurre il carico computazionale ad essi associato osservando che gli elementi di matrice di  $\vec{F}$  calcolati sulle funzioni d'onda della base TB decadono esponenzialmente all'aumentare della distanza tra i due atomi considerati. Introducendo, dunque, un opportuno volume di localizzazione (cioè, azzerando per imposizione tutti quegli elementi di matrice di  $\vec{F}$  corrispondenti a distanze interatomiche superiori al raggio del volume di localizzazione), abbiamo ridotto grandemente il numero di operazioni da eseguire. In conclusione, il costo computazionale del metodo risulta dominato dall'operazione di valutazione della traccia, cioè il metodo risulta essere di complessità  $O(N)$ . Ciò che è ancor più notevole è il fatto che il prefattore dello "scaling" lineare è assai basso. Abbiamo dimostrato che per sistemi come silicio o carbonio, il metodo  $O(N)$  risulta essere più vantaggioso del metodo  $O(N^3)$  standard a partire da, rispettivamente, 100 e 64 atomi. Questo risultato è davvero importante se si punta a simulazioni di grosso taglio (migliaia di atomi).

Questo importante risultato non rappresenta, tuttavia, la risposta definitiva alle esigenze sopra elencate. Un dato per dimostrare questa affermazione: su una workstation superscalare IBM/RISC6000 mod.550, il metodo TBMD- $O(N)$  richiede circa 700 secondi di CPU per time-step

per un sistema contenente circa 3000 atomi. Siamo ben lontani dal poter seguire l'evoluzione del sistema per un nanosecondo ! E' naturale pensare che la risposta definitiva possa venire solo dal calcolo parallelo. E' per questo che abbiamo lavorato sul metodo O(N) ottenendone una versione parallela assai efficiente. Il metodo è intrinsecamente parallelo in quanto gli oggetti-chiave della teoria (cioè gli elementi di matrice dell'operatore di Fermi  $\bar{F}$ ) possono essere calcolati indipendentemente l'uno dall'altro. La loro valutazione può, pertanto, essere distribuita tra i processori disponibili. Tutto il resto del codice comporta un costo addizionale assai contenuto. La parallellizzazione è stata eseguita secondo il paradigma PVM, nello schema master/slave. Abbiamo dedicato particolare attenzione alla portabilità del codice ed infatti esso è stato con successo portato in ambiente IBM SP1 ed SP2, CONVEX-META, CRAY T3D, CONVEX-EXEMPLAR. La distribuzione del carico tra i nodi è ottimale e perfettamente omogenea: la variazione del reciproco del tempo di CPU (per time-step di simulazione) in funzione del numero di processori utilizzati è perfettamente lineare (almeno fino al massimo numero di nodi finora provato, cioè 128). Una idea del guadagno in prestazioni è data dai seguenti risultati: utilizzando gli 8 nodi Hp-Apollo del sistema CONVEX-META, abbiamo osservato che sono richiesti circa 20 secondi di CPU per 1000 atomi. Questi risultati hanno meritato il premio Gordon-Bell 1994 per il calcolo parallelo assegnato al nostro metodo TBMD-O(N)-PVM nella categoria "miglior rapporto prestazioni/costo della piattaforma".

Concludiamo questo articolo con una breve rassegna dei problemi che stiamo ora studiando. Il codice TBMD-O(N)-PVM viene ora fatto girare in ambiente CONVEX-EXEMPLAR, preferendo una allocazione di nodi corrispondente a quelli di un singolo subcomplex. L'esperienza ha insegnato infatti che questo è il modo più efficiente, essendo le comunicazioni inter-subcomplex ancora non così efficienti come quelle intra-subcomplex. Le applicazioni sono principalmente focalizzate allo studio di materiali a base silicio. In particolare, stiamo lavorando sulla transizione cristallo-amorfo indotta da impianto ionico [3], la diffusione di idrogeno atomico in silicio cristallino ed amorfo,[4] la termodinamica di formazione e diffusione di difetti intrinseci (vacanze ed interstiziali) ed estrinseci (boro

impiantato) in silicio cristallino, proprietà ottiche ed elettroniche di nanocristalli di silicio e germanio. A fianco di queste ricerche, stiamo anche conducendo indagini sui processi di amorfizzazione indotti da trattamento laser di fulleriti cristalline. In tal modo si possono formare film amorfi di carbonio le cui proprietà strutturali, elettroniche e di legame chimico sono oggetto della nostra indagine.[5]

## Bibliografia

- [1] L. Colombo, "Proceedings of Physics Computing '94", R. Gruber e M. Tomassini, (Lugano, 22-26 agosto 1994)
- [2] S. Goedecker, L. Colombo, "Phys. Rev." Lett. 73, 122 (1994)
- [3] D. Maric, L. Colombo, "Europhys" Lett. 29, 623 (1995)
- [4] G. Panzarini, L. Colombo, "Phys. Rev." Lett. 73, 1636 (1994)
- [5] S. Serra, M. Mafredini, L. Colombo, P. Milani, "Chem. Phys." Lett. 238, 281 (1995)